

УДК 661.883.1

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОГИДРОЛИЗА ОКСОХЛОРИДА ЦИРКОНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МОРФОЛОГИЮ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ В ТРЕХМЕРНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

А.Л. Казанцев, В.З. Пойлов, Б.Е. Шенфельд*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

*ФГУП УралНИИ «Экология», г. Пермь

E-mail: itilamid@rambler.ru

Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа и рентгеновской дифрактометрии установлены зависимости морфологических, размерных и структурных параметров частиц диоксида циркония от условий термогидролиза.

Ключевые слова:

Термогидролиз, диоксид циркония, морфология, размер частиц, фазовый состав, температура.

Key words:

Thermohydrolysis, zirconium dioxide, morphology, size of particles, phase composition, temperature.

Диоксид циркония обладает рядом ценных свойств [1], определяющих его применение в оптике [2], микроэлектронике [3], топливных элементах [4], а также в качестве катализатора и носителя катализаторов [5]. Высокодисперсные частицы ZrO_2 получают, например, с помощью золь-гель метода [6], а также с использованием гидротермального синтеза [7], в котором прекурсорами являются различные соли циркония. Известно, что в большой степени морфология, размеры и строение частиц продукта зависит от метода и условий их получения. Определение свойств и структур высокодисперсных частиц представляет значительную проблему, а создание технологий высокодисперсных порошков невозможно без достоверных сведений об их морфологических, размерных и структурных характеристиках.

Данная работа посвящена исследованию зависимости от условий синтеза размерных, морфологических и структурных характеристик высокодисперсного оксида циркония, полученного в процессе термогидролиза систем «оксохлорид циркония-вода-органический растворитель» при их распылении и сжигании.

Для получения высокодисперсного порошка ZrO_2 использовали химически чистый восьмиводный оксохлорид циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) производства Донецкого завода химических реактивов, который растворяли в необходимом объеме различных органических растворителей (этиловый, изопропиловый и бутиловый спирты) или в их смесях. Составы органо-минеральных растворов приведены в табл. 1.

Процесс синтеза ZrO_2 проводили путем распыления и сжигания органо-минеральных растворов в объеме реактора. Длительность процесса не превышала 1 с. Горючий органический растворитель создавал необходимый для протекания термогидролиза температурный режим. Продукты термогидролиза улавливали с помощью термостойкого тканевого фильтра. Размер и форму частиц продукта

определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа «S-3400N» фирмы «НИТАСН», Япония, с приставкой для рентгеноспектрального анализа фирмы «Брукер». Одновременно со съемкой проводили количественный рентгеноспектральный анализ образцов. Фазовый состав получаемого продукта определяли с помощью рентгеновского дифрактометра «XRD-7000» фирмы «Shimadzu».

Таблица 1. Составы органо-минеральных растворов, мас. %

Оксохлорид циркония	Этанол	Изопропанол	Бутанол-н	Вода	Температура термогидролиза, °С
5,74	78,36	–	–	15,90	650
5,90	26,87	61,78	–	5,45	800
5,78	39,44	–	46,78	8,00	1000
5,79	26,35	–	62,51	5,35	1150

Процесс фазовых переходов диоксида циркония изучали путем прокаливании в течение 30 мин. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в муфельной печи при различных температурах с последующим рентгенофазовым анализом получаемых продуктов.

Рентгенофазовый анализ продукта синтеза, полученного при температурах 650, 800, 1000, 1100 °С, показал (рис. 1), что структура диоксида циркония представляет собой смесь тетрагональной (P42/nmc) и моноклинной (P21/a, Baddeleyite) фаз. Судя по основным рефлексам, соответствующим разным фазам, продукт преимущественно имеет тетрагональную решетку при 650 °С. При увеличении температуры процесса до 800 °С начинает преобладать моноклинная кристаллическая решетка. При 1000 °С интенсивность стопроцентного рефлекса, соответствующего тетрагональной сингонии, становится незначительной, а при 1100 °С продукт становится практически монофазным и содержит только моноклинную фазу.

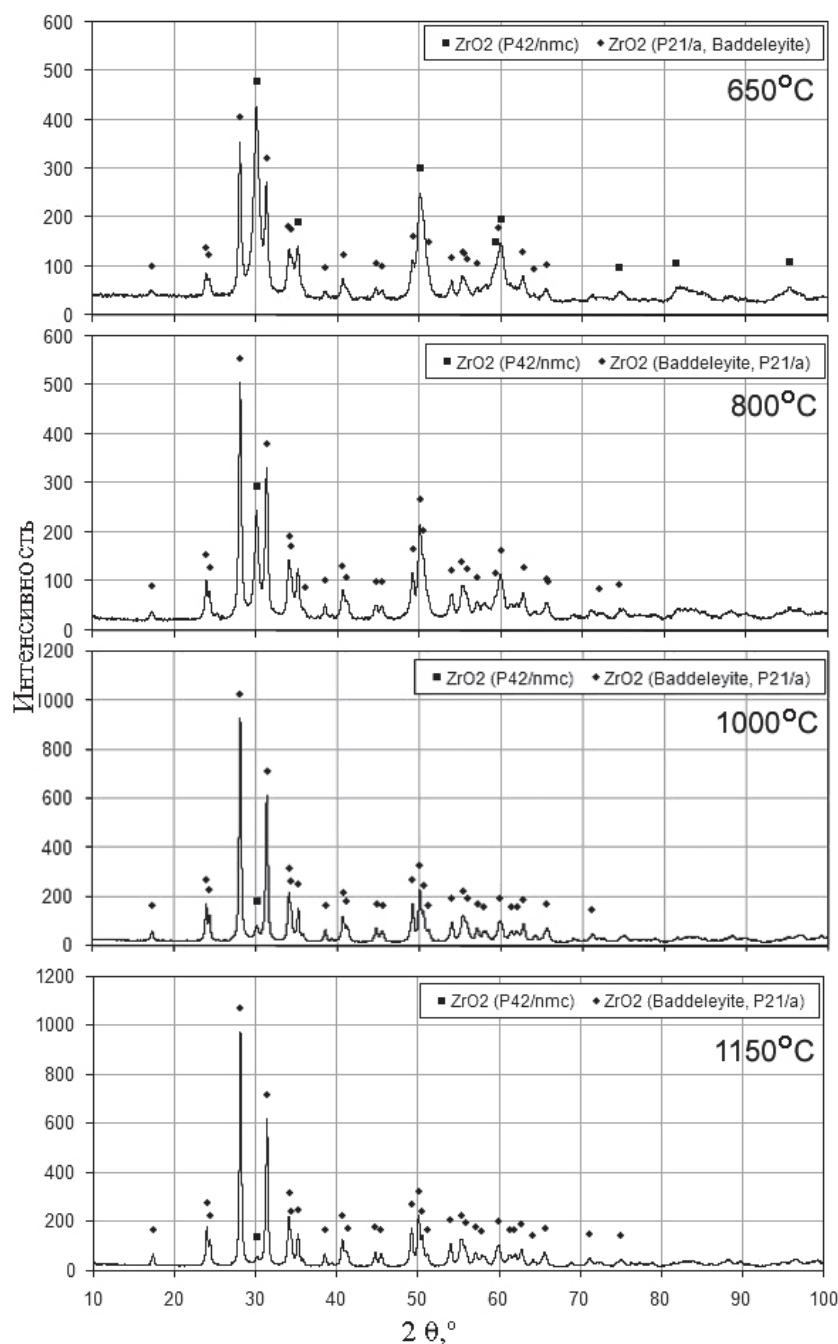


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов, полученных при синтезе в реакторе. Рефлексы, относящиеся к сингонии: \blacklozenge – моноклинной; \blacksquare – тетрагональной

Исследование фазовых переходов диоксида циркония при 500, 600, 800, 900 °С (рис. 2) показало, что тетрагональная модификация диоксида циркония образуется при 500 °С. При 600 °С в образце начинается фазовый переход тетрагональной кристаллической решетки в моноклинную (появляется 100 % рефлекс соответствующий моноклинной кристаллической решетке). При 800 °С 100 % рефлекс тетрагональной кристаллической

решетки имеет незначительную интенсивность. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания до 900 °С выявило незначительное снижение содержания тетрагональной сингонии. Таким образом, фазовый переход образцов ZrO_2 , полученных прокаливанием оксохлорида циркония в течение 30 мин., из тетрагональной кристаллической решетки в моноклинную практически заканчивается при 800 °С.

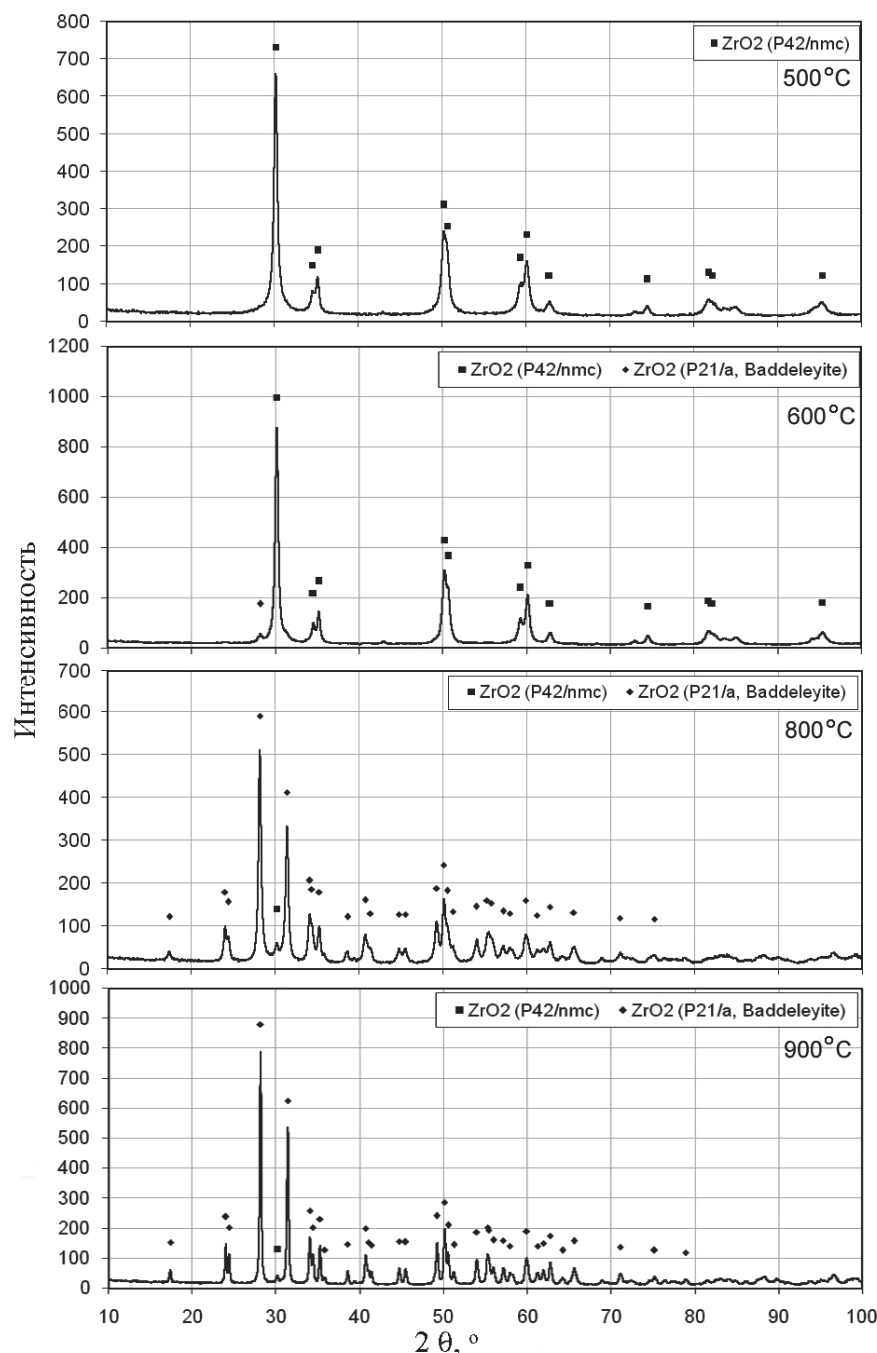


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов, полученные при прокаливании в муфельной печи. Рефлексы, относящиеся к сингонии: ♦ – моноклинной; ■ – тетрагональной

Различие в фазовом составе продуктов синтеза диоксида циркония и продуктов прокаливании в муфельной печи в области 800...1000 °С объясняется малым временем пребывания прекурсора в реакторе синтеза, что недостаточно для протекания фазового перехода. Для получения монофазного продукта с моноклинной структурой в реакторе синтеза необходимо поддерживать температуру не менее 1000 °С. Данные по влиянию температуры синтеза на размеры и морфологию частиц ZrO_2 приведены в табл. 2.

На основе анализа фотографий порошка диоксида циркония (рис. 3) были оценены морфологические характеристики продукта. На рис. 3, а, изображен оксид циркония, полученный с помощью исследуемого метода при 650 °С. На снимке видны достаточно крупные сферические частицы размерами 400...1200 нм. Частицы в виде сфер образуются в результате протекания реакции термогидролиза оксохлорида циркония при распылении исходного раствора в реактор:

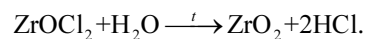


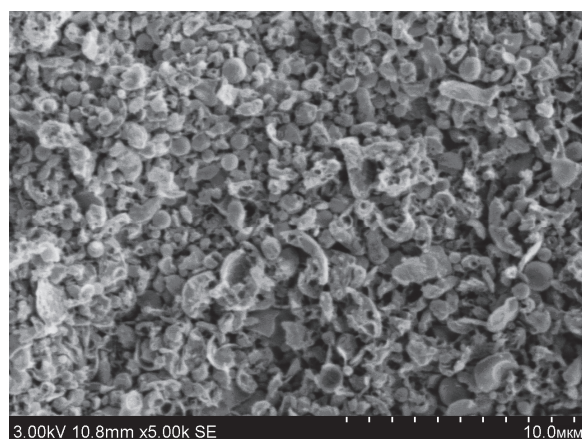
Таблица 2. Зависимость размеров и морфологии частиц ZrO_2 от температуры синтеза

Температура синтеза, °C	Размеры частиц, мкм	Морфология продукта
650	0,40...1,20	Сферы, осколки сфер
850	0,25...1,00	Сферы, осколки сфер, агломераты высокодисперсных частиц
1000	0,20	Скрученные пластинки, высокодисперсные частицы и их агломераты
1150	1,00...3,00 (ширина), 2,00...6,00 (длина)	Пластинки, скрученные пластинки, сферы

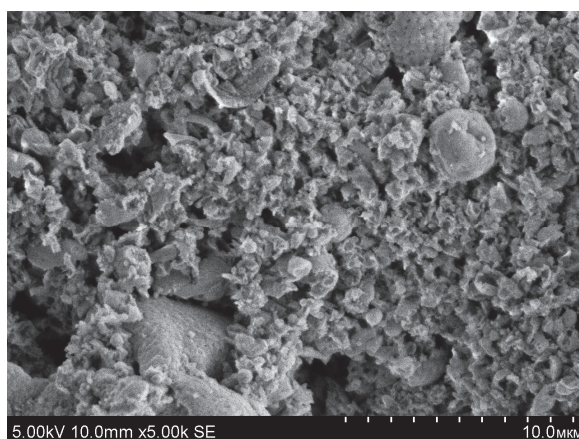
С поверхности микрокапель исходного раствора при попадании в зону высоких температур испаряется легкокипящий компонент (органический растворитель), который впоследствии сгорает и обеспечивает поддержание температуры в реакторе на необходимом уровне. Так же испаряется и вода, что создает пересыщение в микрокапле и приводит к кристаллизации промежуточных продуктов, которые в дальнейшем подвергаются гидролизу с образованием диоксида циркония в виде сфер. Наряду со сферами имеются частицы, представляющие собой фрагменты со сферической поверхностью

(осколки сфер), а также сферические частицы, имеющие сколы и трещины. Причиной разрушения может служить резкое увеличение давления газообразных продуктов (HCl и H_2O) разложения $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ внутри сферических частиц. Реакционные газы и пары воды, находясь в замкнутом пространстве при воздействии высокой температуры, резко расширяются и раскалывают сферическую оболочку изнутри. Чем выше температура в реакторе, тем заметнее температурное расширение реакционных газов и паров воды, и, следовательно, тем меньше частиц сохраняют свою целостность.

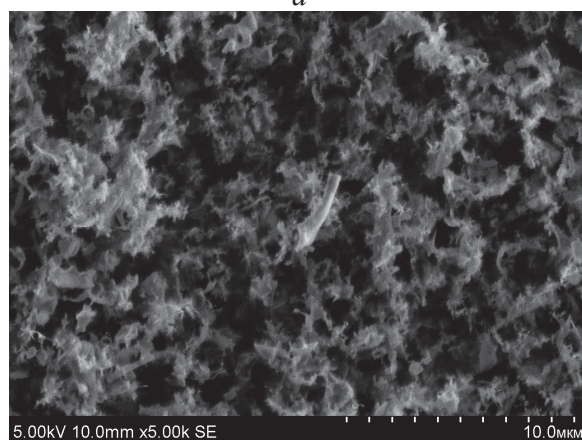
При проведении термогидролиза при температуре 850 °C продукт представляет собой смесь из фрагментов сферических частиц крупного размера более 800 нм и мелкодисперсных сфер размером менее 500 нм (рис. 3, б). В нижнем левом углу снимка (рис. 3, б) виден крупный агломерат размером около 6 мкм, поверхность которого состоит из доменов размером порядка 250 нм. Между доменами имеются поры и каналы, по которым отводятся газообразные продукты. Образование такого агломерата можно объяснить тем, что при быстром испарении растворителя из микрокапли исходного раствора образуется множество центров кристал-



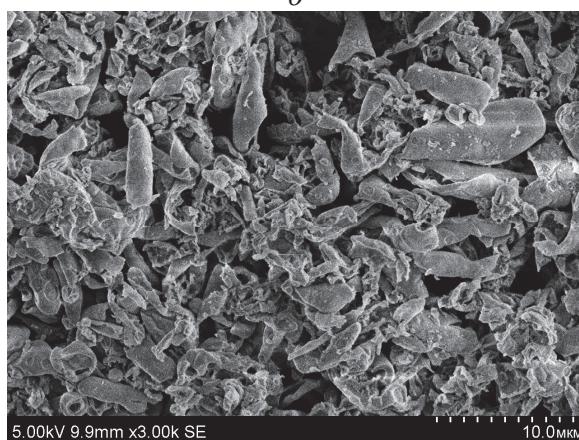
а



б



в



г

Рис. 3. Фотографии порошков диоксида циркония, полученных при: а) 650; б) 850; в) 1000; г) 1150 °C

лизации, на которых происходит дальнейший рост кристаллов (доменов). При низкой скорости удаления реакционных газов из объема домены срастаются и образуют монолитную оболочку (в данном случае газообразные продукты выделялись достаточно интенсивно и препятствовали полному срастанию доменов).

При увеличении температуры проведения термогидролиза до 1000 °С продукт состоит из осколков оболочек микросфер и агломератов высокодисперсных частиц (рис. 3, в), к которым присоединены «распушенные» нити, частицы. Также присутствуют отдельные фрагменты в виде скрученных пластинок (трубок). Количество высокодисперсных частиц в полученном продукте значительно больше, чем в продукте, полученном при более низких температурах. Таким образом, при увеличении температуры интенсифицируется процесс испарения реакционных газов и воды из микрокапель, что приводит к разрыву и диспергации капель. Уменьшение размеров микрокапель в результате диспергирования реакционными газами и парами воды приводит к образованию наноразмерных частиц (фракталов) диоксида циркония, которые впоследствии могут агломерироваться при столкновениях между собой и стенками реактора. Размер агломератов может достигать до 1 мкм, тогда как размер высокодисперсных частиц находится на уровне 200 нм.

На рис. 3, г, показан диоксид циркония, полученный при 1150 °С. Структура продукта значительно отличается от всех вышеописанных образ-

цов. Присутствуют как разорванные и пустотелые сферы с отверстиями в виде кратеров, так и крупные (до 10 мкм) чешуйки или пластинки с соотношением длина: ширина 1:3, многие из которых частично или полностью свернуты в трубки. Увеличение размеров частиц, согласно работе [9] на примере частиц TiO_2 , может быть связано с процессом агломерации и спекания, которые при высоких температурах проявляются в большей степени, чем при низких температурах.

Выводы

1. Установлено, что с увеличением температуры процесса термогидролиза оксохлорида циркония доля моноклинной фазы диоксида циркония увеличивается и составляет не менее 95 % при температуре выше 1000 °С.
2. Путем варьирования температуры процесса термогидролиза, можно получать диоксид циркония в виде сфер, фрагментов сфер, чешуек, трубочек.
3. При увеличении температуры синтеза размеры частиц диоксида циркония уменьшаются от 1,2 и до 0,2 мкм, достигая минимального значения при 1000 °С. При дальнейшем росте температуры наблюдается резкое увеличение размеров частиц за счет интенсификации процессов агломерирования и спекания.

Авторы приносят благодарность С.А. Смирнову за помощь в проведении анализа образцов на электронном микроскопе и К.Г. Кузьминых за помощь в проведении анализа образцов на рентгеновском дифрактометре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steele B.C.H., Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies // *Nature*. – 2001. – V. 414. – № 2. – P. 345–352.
2. Zhang Q., Shen J., Wu G., Chen L. Sol-gel derived $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ highly reflective coatings // *Int. J. Inorg. Mater.* – 2000. – V. 2. – № 4. – P. 319–323.
3. Koch T., Ziemann P. Zr-silicide formation during the epitaxial growth of Y-stabilized zirconia films on Si (100) and its avoidance by ion beam assisted deposition at a reduced temperature // *Appl. Surf. Sci.* – 1996. – V. 99. – № 1. – P. 51–57.
4. Xianshuang X., She L., Qingshan Z., et al. Fabrication of dense YSZ electrolyte membranes by a modified dry-pressing using nanocrystalline powders // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V. 17. – № 16. – P. 1627–1630.
5. Yan B., Wu J., Xie C., et al. Supercritical water gasification with Ni/ZrO₂ catalyst for hydrogen production from model wastewater of polyethylene glycol // *J. Supercrit. Fluids*. – 2009. – V. 50. – № 2. – P. 155–161.
6. Caracoché M.C., Martínez J.A., Rivas P.C., et al. Short range investigation of submicron zirconia particles // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2009. – V. 1. – № 167. – P. 012–041.
7. Kumari L., Li W., Wang D. Monoclinic zirconium oxide nanostructures synthesized by a hydrothermal route // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19. – № 19. – P. 195–602.
8. Widoniak J., et al. Synthesis and Characterisation of Monodisperse Zirconia Particles // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – № 15. – P. 3149–3155.
9. Nakaso K., et al. Effect of reaction temperature on CVD-made TiO_2 primary particle diameter // *Chemical Engineering Science*. – 2003. – № 58. – P. 3327–3335.

Поступила 01.02.2012 г.